



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226484

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C07D491/16

C09K 11/06

G09F 9/30

H05B 33/12

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2001-026861

(71)Applicant :

HAYASHIBARA BIOCHEM LAB INC  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 02.02.2001

(72)Inventor :

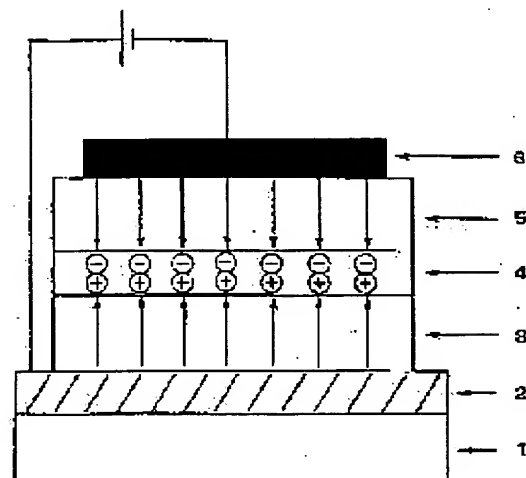
JINPO AKIRA  
ISHIDA NATSUKO  
SASAKI CHIKA  
SUGA SADAJI  
FUJIKAWA HISAYOSHI  
OWAKI TAKESHI  
TAGA YASUNORI

(54) COUMARIN DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND LUMINESCENT AGENT AND LIGHT EMITTING DEVICE UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a functional organic material useful as an agent for photoabsorption, and a luminescent agent and to provide applications thereof.

SOLUTION: This coumarin derivative has a specific structure and properties. The agent for the photoabsorption and the luminescent agent contain the coumarin derivative. The organic electroluminescence element and applications thereof use the coumarin derivative. The method for producing the coumarin derivative comprises a step for reacting the coumarin compound having an aldehyde group and a hydrocarbon group bonded to the 3- and 4-positions of the coumarin skeleton respectively, and a julolidine skeleton at the position except the 3- and 4-position thereof, with a hydrocarbon having a thiol group and a primary amino group at the neighboring carbon atoms.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226484

(P 2 0 0 2 - 2 2 6 4 8 4 A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07D491/16		C07D491/16	3K007
C09K 11/06	655	C09K 11/06	4C050
G09F 9/30	365	G09F 9/30	2 5C094
H05B 33/12		H05B 33/12	A
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-26861(P 2001-26861)

(22)出願日 平成13年2月2日(2001.2.2)

(71)出願人 000155908

株式会社林原生物化学研究所  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 神宝 昭

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式  
会社林原生物化学研究所内

(74)代理人 100108486

弁理士 須磨 光夫

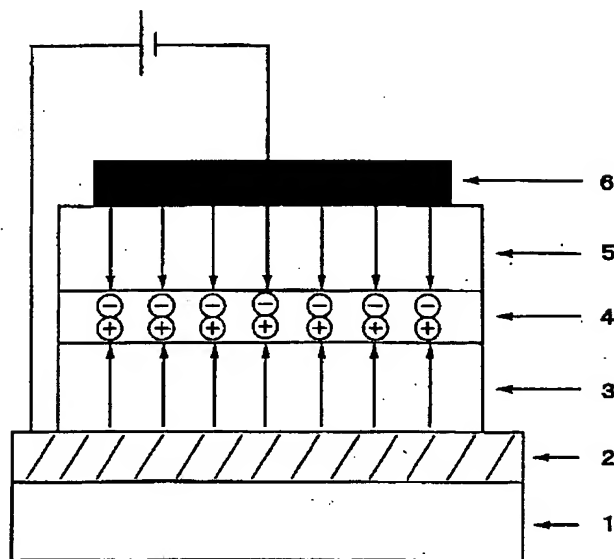
最終頁に続く

(54)【発明の名称】クマリン誘導体およびその製造方法、それを利用した発光剤、発光素子

## (57)【要約】

【課題】 光吸収剤、発光剤として有用な機能性有機材料とその用途を提供する。

【解決手段】 特定の構造、物性を有するクマリン誘導体、そのクマリン誘導体を含んでなる光吸収剤及び発光剤、該クマリン誘導体を用いる有機電界発光素子及びその用途、さらに、クマリン骨格における3位及び4位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなり、かつ、その3位及び4位以外の部位にユロリジン骨格を有するクマリン化合物と、隣接する炭素原子にチオール基及び第一級アミノ基が結合してなる炭化水素とを反応させる工程を経由するクマリン誘導体の製造方法を提供することによって前記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クマリン骨格における 4 位に炭化水素基が結合してなり、かつ、その 4 位以外の部位にユロリジン骨格及びベンゾチアゾール骨格を有するクマリン誘導体。

【請求項 2】 可視領域に吸収極大を有する請求項 1 に記載のクマリン誘導体。

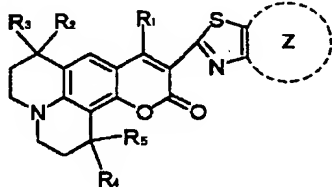
【請求項 3】 可視領域に発光極大を有する請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のクマリン誘導体。

【請求項 4】 ガラス転移点が 100 乃至 110℃ の範囲にある請求項 1、2 又は 3 のいずれかに記載のクマリン誘導体。

【請求項 5】 一般式 1 で表される請求項 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載のクマリン誘導体。

【化 1】

一般式 1:



一般式 1 において、R<sub>1</sub> は炭化水素基を表し、その炭化水素基は置換基を有していてもよい。R<sub>2</sub> 乃至 R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、水素原子又は脂肪族炭化水素基を表す。Z はチアゾール環へ縮合する芳香環を表す。

【請求項 6】 可視領域に発光極大を有し、かつ、ガラス転移点が 100 乃至 110℃ であるクマリン誘導体。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体を含んでなる光吸収剤。

【請求項 8】 光増感剤としての請求項 7 に記載の光吸収剤。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体を含んでなる発光剤。

【請求項 10】 有機電界発光素子における発光層用材としての請求項 9 に記載の発光剤。

【請求項 11】 レーザー作用物質としての請求項 9 に記載の発光剤。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体を用いる有機電界発光素子。

【請求項 13】 陽極、発光層及び陰極とともに、必要に応じて、正孔注入／輸送層、電子注入／輸送層及び／又は正孔ブロック層を設けてなる構造を有し、その発光層が請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体を含んでなる請求項 12 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 14】 クマリン誘導体と他の発光性化合物とを組合せて用いる請求項 12 又は 13 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体とともに、キノリノール金属錯体を含んでな

る請求項 12、13 又は 14 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 16】 緑色域乃至赤色域の可視光を発光する請求項 12、13、14 又は 15 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 17】 請求項 12 乃至 16 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる表示パネル。

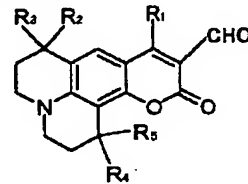
【請求項 18】 請求項 12 乃至 16 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。

【請求項 19】 クマリン骨格における 3 位及び 4 位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなり、かつ、その 3 位及び 4 位以外の部位にユロリジン骨格を有するクマリン化合物と、隣接する炭素原子へチオール基及び第一級アミノ基が結合してなる芳香族炭化水素とを反応させる工程を経由する請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のクマリン誘導体の製造方法。

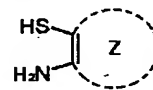
【請求項 20】 一般式 1 に対応する R<sub>1</sub> 乃至 R<sub>5</sub> を有する一般式 2 で表される化合物と、一般式 1 に対応する Z を有する一般式 3 で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求項 19 に記載のクマリン誘導体の製造方法。

【化 2】

一般式 2:



一般式 3:



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は新規なクマリン誘導体に関するものであり、とりわけ、有機電界発光素子（以下、「有機 EL 素子」と略記する。）において有用なクマリン誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 マルチメディア時代の到来にともない、有機 EL 素子が次世代の表示素子として脚光を浴びている。現在、コンピューター端末機やテレビジョンなどの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられている。しかしながら、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧が高いため、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適しない。小形機器には、もっと薄く、軽量のパネル状であって、動作

電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされている。現在では、液晶素子が動作電圧低く、消費電力が比較的小さい点が買われて多方面で頻用されている。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機 EL 素子である。

【0003】有機 EL 素子は、通常、陽極と陰極との間に発光性化合物を含有する発光層を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して発光層に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光性化合物の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機 EL 素子は、発光層を形成するに当たって、ホスト化合物として適切な化合物を選択するとともに、そのホスト化合物と組合せるゲスト化合物（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト化合物とゲスト化合物の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機 EL 素子は自ら発光する素子なので、これを用いる情報表示機器は視野角依存性がないうえに、バックライトが不要なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている。

【0004】ところが、これまでに提案された有機 EL 素子は、その多くが耐久性が低く、例えば、振動や高温が不可避の車輛へ搭載するなど、苛酷な環境で用いると、短時間で輝度が低下してしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、光吸収剤、発光剤として有用な機能性有機材料、とりわけ、高耐久性を目指す有機 EL 素子において有用な発光性有機化合物とその用途を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者がクマリン誘導体に着目して鋭意研究し、検索したところ、クマリン骨格における 4 位に炭化水素基が結合してなり、かつ、その 4 位以外の部位にユロリジン骨格及びベンゾチアゾール骨格を有するクマリン誘導体は、有機 EL 素子において、比較的長波長の可視光、とりわけ、緑色域乃至赤色域の可視光を発光し、しかも、その発光が長時間、安定に持続することを見出した。さらに、斯かるクマリン誘導体は、可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収する性質を兼備することから、光吸収剤、発光剤として、有機 EL 素子の分野に加えて、斯かる性質を具備

する有機化合物を必要とする、例えば、光化学的重合、太陽電池、染色、光学フィルター、色素レーザーをはじめとする諸分野において有利に用い得ることが判明した。

【0007】すなわち、この発明は、前記の課題を、クマリン骨格における 4 位に炭化水素基が結合してなり、かつ、その 4 位以外の部位にユロリジン骨格及びベンゾチアゾール骨格を有するクマリン誘導体を提供することによって解決するものである。

【0008】さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるクマリン誘導体を含んでなる光吸収剤を提供することによって解決するものである。

【0009】さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるクマリン誘導体を含んでなる発光剤を提供することによって解決するものである。

【0010】さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるクマリン誘導体を用いる有機 EL 素子を提供することによって解決するものである。

【0011】さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるクマリン誘導体を用いる有機 EL 素子の表示パネルにおける用途を提供することによって解決するものである。

【0012】さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるクマリン誘導体を用いる有機 EL 素子の情報表示機器における用途を提供することによって解決するものである。

【0013】さらに、この発明は、前記の課題を、クマリン骨格における 3 位及び 4 位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなり、その 3 位及び 4 位以外の部位にユロリジン骨格を有する化合物と、隣接する炭素原子ヘチオール基及び第一級アミノ基が結合してなる芳香族炭化水素とを反応させる工程を経由するクマリン誘導体の製造方法を提供することによって解決するものである。

【0014】なお、この発明のクマリン誘導体は、その多くが 100 乃至 110℃ 付近にガラス転移点を示す。有機 EL 素子に関する最近の研究においては、高耐久性の有機 EL 素子を作製するためには、ガラス転移点が高い発光性化合物を用いることが不可欠であるかのように言われている。この発明によるクマリン誘導体のようにガラス転移点が高い発光性化合物であっても、発光性化合物の構造によっては、耐久性良好な有機 EL 素子を作製できるということは、斯かる研究の趨勢に鑑み、全く意外な発見であった。

【0015】

【発明の実施の形態】この発明は、クマリン骨格における 4 位に炭化水素基が結合してなり、かつ、その 4 位以外の部位にユロリジン骨格及びベンゾチアゾール骨格を有するクマリン誘導体に関するものである。さらに、別の観点からみたこの発明は、可視領域に発光極大を有

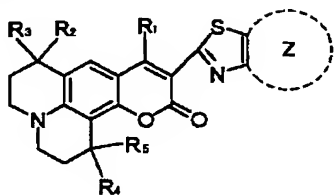
し、ガラス転移点が100乃至110℃の範囲にあるクマリン誘導体に関するものでもある。この発明は、既述のとおり、斯かるクマリン誘導体が可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収することに加えて、可視領域に蛍光極大などの発光極大を有し、励起すると、比較的長波長の可視領域、とりわけ、緑色乃至赤色域の可視光を発光するという独自の知見に基づくものである。したがって、いかなるクマリン誘導体であっても、それが斯かる構造及び／又は物性を有するかぎり、この発明にしたがって有利に用いることができる。なお、クマリン誘導体の発光極大波長は、常法にしたがって、例えば、発光スペクトルや蛍光スペクトルを測定することにより、また、ガラス転移点は、例えば、汎用の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と言う。）によって決定することができる。

【0016】斯かるクマリン誘導体の一例としては、例えば、一般式1で表されるものが挙げられる。

【0017】

【化4】

一般式1:



【0018】一般式1において、R<sub>1</sub>は炭化水素基を表し、その炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。R<sub>1</sub>における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基などの炭素数5まで、通常、炭素数1乃至4の脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ジフェニル基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、さらには、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、

ヨード基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

【0019】一般式1におけるR<sub>2</sub>乃至R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子又は脂肪族炭化水素基を表す。R<sub>2</sub>乃至R<sub>5</sub>における脂肪族炭化水素基としては、炭素数5まで、通常、炭素数1乃至4の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。用途にもよるけれども、有機EL素子において好ましいのは、R<sub>2</sub>乃至R<sub>5</sub>のすべてが脂肪族炭化水素基であるクマリン誘導体であり、とりわけ、R<sub>2</sub>乃至R<sub>5</sub>がすべてメチル基であるクマリン誘導体は、物性においても経済性においても特に優れている。

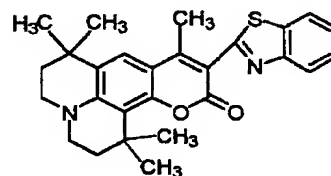
【0020】一般式1におけるZは、チアゾール環へ縮合する芳香環を表す。個々の芳香環としては、例えば、ベンゼンなどの単環式炭化水素、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、クリセンなどの縮合多環式炭化水素、ビフェニル、ターフェニル、フェニルナフタレン、ナフチルナフタレンなどの環集合式炭化水素が挙げられる。

【0021】この発明によるクマリン誘導体の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式27で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収することに加えて、可視領域に蛍光極大などの発光極大を有し、特に、有機EL素子においては、緑色域乃至赤色域の発光を長時間、安定して持続する性質が顕著である。

【0022】

【化5】

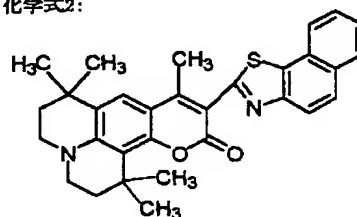
化学式1:



【0023】

【化6】

化学式2:

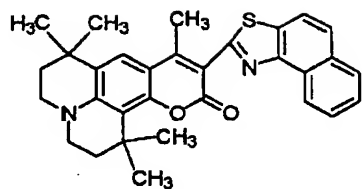


【0024】

【化7】

7

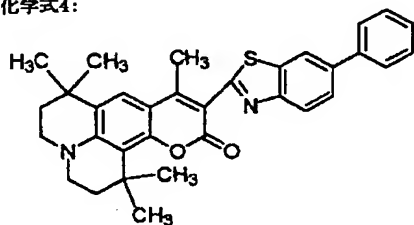
化学式3:



【0025】

【化8】

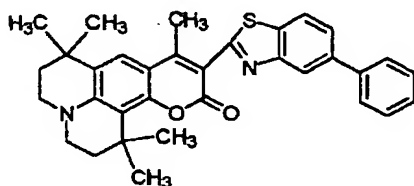
化学式4:



【0026】

【化9】

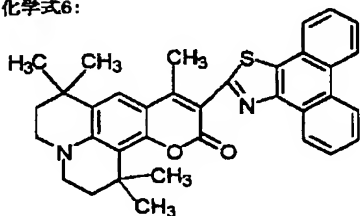
化学式5:



【0027】

【化10】

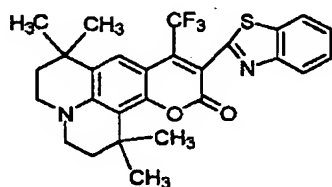
化学式6:



【0028】

【化11】

化学式7:

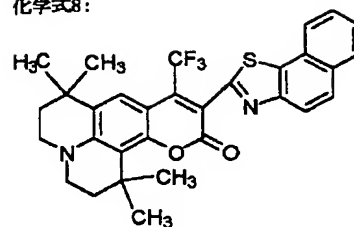


【0029】

【化12】

8

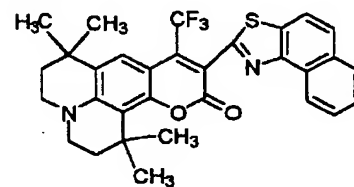
化学式8:



【0030】

【化13】

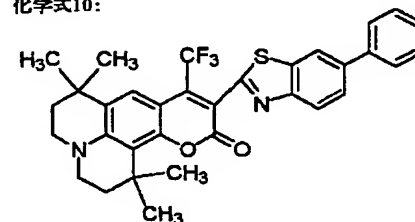
化学式9:



【0031】

【化14】

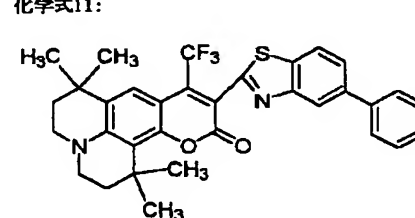
化学式10:



【0032】

【化15】

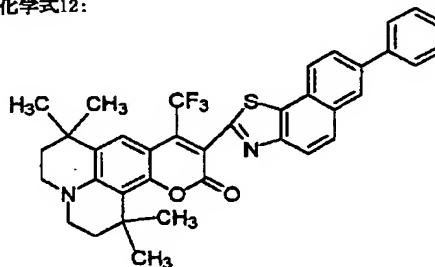
化学式11:



【0033】

【化16】

化学式12:

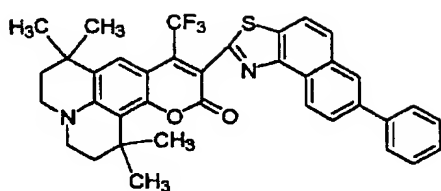


【0034】

【化17】

9

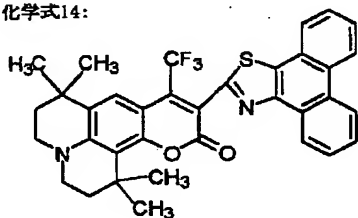
化学式13:



【0035】

【化18】

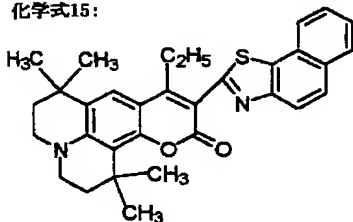
化学式14:



【0036】

【化19】

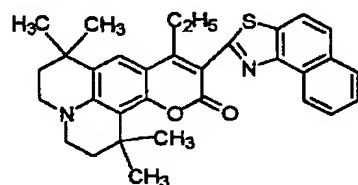
化学式15:



【0037】

【化20】

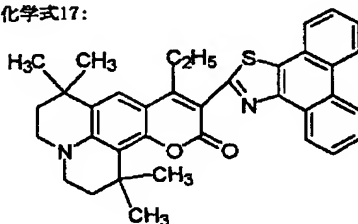
化学式16:



【0038】

【化21】

化学式17:

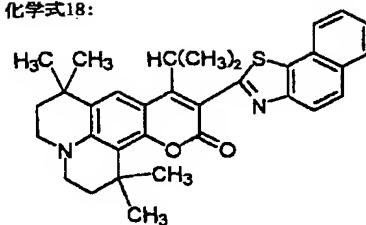


【0039】

【化22】

10

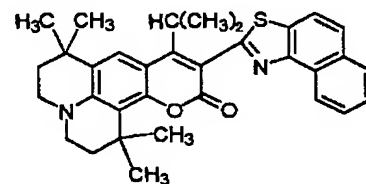
化学式18:



【0040】

【化23】

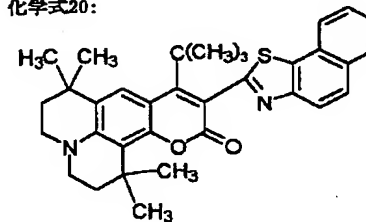
化学式19:



【0041】

【化24】

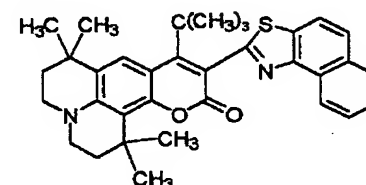
化学式20:



【0042】

【化25】

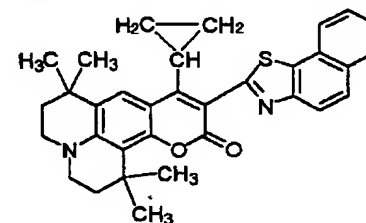
化学式21:



【0043】

【化26】

化学式22:

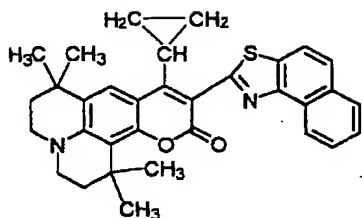


【0044】

【化27】

11

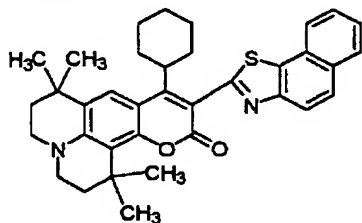
化学式23:



【0045】

【化28】

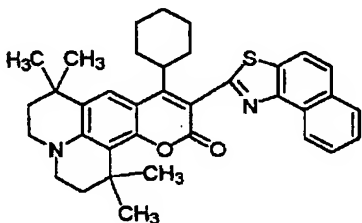
化学式24:



【0046】

【化29】

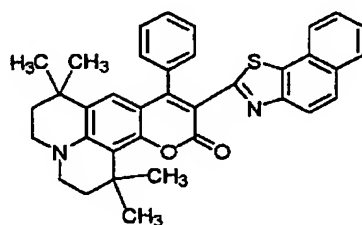
化学式25:



【0047】

【化30】

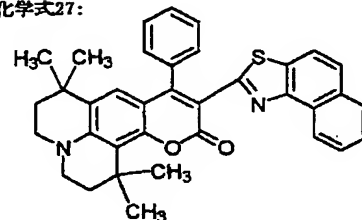
化学式26:



【0048】

【化31】

化学式27:



【0049】この発明によるクマリン誘導体は種々の方法で調製できるが、経済性を重視するのであれば、例えば、クマリン骨格におけ3位及び4位にそれぞれアルデ

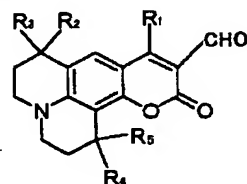
12

ヒド基及び炭化水素基が結合してなり、その3位及び4位以外の部位にユロリジン骨格を有する化合物と、隣接する炭素原子へチオール基及び第一級アミノ基が結合してなる単環式、縮合多環式若しくは環集合式炭化水素を反応させる工程を経由する方法が好適である。この方法によるときは、例えば、一般式1に対応するR<sub>1</sub>乃至R<sub>5</sub>を有する一般式2で表される化合物と、一般式1に対応するZを有する一般式3で表される化合物とを反応させることによって、この発明のクマリン誘導体が好収量で生成する。

【0050】

【化32】

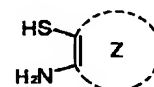
一般式2:



20 【0051】

【化33】

一般式3:



【0052】すなわち、反応容器に一般式2及び一般式3で表される化合物をそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、アニリン、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水酢酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を加えた後、加熱還流などにより、攪拌しながら、周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0053】溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、α-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロ



ビレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0054】溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。化学式1乃至化学式27で表されるクマリン誘導体は、いずれも、この方法により所望量を製造することができる。ちなみに、一般式2及び一般式3で表される化合物は、いずれも、類縁化合物を調製するための汎用の方法により得ることができ、市販品がある場合には、それをそのまま用いればよい。

【0055】斯くして得られるクマリン誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。クマリン誘導体の用途にもよるけれども、有機EL素子や色素レーザーに用いる場合は、使用に先立って、例えば、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法により高度に精製しておくのが望ましい。このうち、昇華は、1回の操作で高純度の結晶が容易に得られるうえに、操作に伴うクマリン誘導体の損失が少なく、しかも、溶剤が結晶中に

取り込まれることがないので、特に優れている。適用する昇華方法は、常圧昇華法であっても減圧昇華法であってもよいが、通常、後者の減圧昇華法が採用される。この発明のクマリン誘導体を減圧昇華するには、例えば、適量のクマリン誘導体を昇華精製装置内へ仕込み、装置内を $10^{-3}$  Torrを下回る減圧、詳細には、 $10^{-3}$  Torr以下に保ちながら、クマリン誘導体が分解しないように、できるだけ低い温度、望ましくは、融点を下回る温度で加熱する。昇華精製へ供するクマリン誘導体の純度が比較的低い場合には、不純物が混入しないように、減圧度や加熱温度を加減することによって昇華速度を抑え、また、クマリン誘導体が昇華し難い場合には、昇華精製装置内へ希ガスなどの不活性ガスを通気することによって昇華を促進する。昇華によって得られる結晶の大きさは、昇華精製装置内における凝縮面の温度を加減することによって調節することができ、凝縮面を加熱温度よりも僅かに低い温度に保ち、徐々に結晶化させると比較的大きな結晶が得られる。

【0056】この発明によるクマリン誘導体の用途について説明すると、既述のとおり、この発明のクマリン誘導体は、可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収するという性質、さらに、可視領域に発光極大を有し、励起すると、可視光を発光するという性質を兼ね備えることから、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする諸分野において、光吸収剤、発光剤として多種多様の用途を有する。最も重要な用途の一つは、有機エレクトロニクスにおける機能性有機材料としての用途、とりわけ、有機EL素子における発光層用材としての用途である。

【0057】そこで、先ず、この発明によるクマリン誘導体の有機EL素子における用途から説明すると、この発明でいう有機EL素子とは、既述のごときクマリン誘導体を用いる電界発光素子全般を意味し、とりわけ、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子を再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、さらに、陽極から正孔を注入し輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入し輸送する電子注入／輸送層と、正孔が発光層から電子注入／輸送層へ移動するのを抑制する正孔ブロック層とを設けてなる単層型及び積層型の有機EL素子が重要な適用対象となる。

【0058】有機EL素子の動作は、周知のとおり、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程と、電子及び正孔が固体中を移動する過程と、電子及び正孔が再結合し、一重項又は三重項励起子を生成する過程と、その励起子が発光する過程とからなり、これらの過程は単層型有機EL素子及び積層型有機EL素子のいずれにおいても異なるところがない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光性化合物の構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改善し得るののに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要

求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化することができることから、一般的には、単層型に構成するよりも積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

【0059】そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げてさらに説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのプラスチック、石英、陶器などのセラミックをはじめとする汎用の基板材料を板状、シート状又はフィルム状に形成して用いられ、必要に応じて、これらは適宜積層して用いられる。望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる。発光の色度を調節する必要があるときには、基板1の適所に、例えば、フィルター膜、色度変換膜、誘電体反射膜などの色度調節手段を設ける。

【0060】2は陽極であり、電気的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光透過率の大きい金属若しくは電導性化合物の1又は複数を、例えば、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着(CVD)、原子層エピタクシー(ALE)、塗布、浸漬などの方法により、基板1の一側に密着させて、陽極2における抵抗率が $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下、望ましくは、 $5\text{ 乃至 }50\Omega/\square$ になるように、厚さ $10\text{ 乃至 }1,000\text{ nm}$ 、望ましくは、 $50\text{ 乃至 }500\text{ nm}$ の単層又は多層に製膜することによって形成される。陽極2における電導性材料としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、アルミニウムなどの金属、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムとの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電導性オリゴマー及び電導性ポリマーが挙げられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸などを用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

【0061】3は正孔注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、正孔注入/輸送層用材を厚さ $1\text{ 乃至 }1,000\text{ nm}$ に製膜することによって形成される。正孔注入/輸送層用材としては、陽極2からの正孔注入と輸送を容易ならしめるべく、イオン化電位が小さく、かつ、例えば、 $10^4\text{ 乃至 }10^6\text{ V/cm}$ の電界下において、少なくとも、 $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ の正孔移動度を発揮するものが望ましい。個々の正孔注入/輸送層用材としては、有機EL素子において汎用される、例えば、アリーールアミン誘導

体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、スチルベン誘導体、テトラアリーールエテン誘導体、トリアアリーールアミン誘導体、トリアアリーールエテン誘導体、トリアアリーールメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、N-ビニルカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0062】4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入/輸送層3に密着させて、この発明によるクマリン誘導体の1又は複数と、必要に応じて、汎用のホスト化合物とを単層又は多層に分離してそれぞれ厚さ $10\text{ 乃至 }1,000\text{ nm}$ 、望ましくは、 $10\text{ 乃至 }200\text{ nm}$ に製膜することによって形成される。ホスト化合物と組合せて用いる場合、ホスト化合物に対して、この発明によるクマリン誘導体を $0.05\text{ 乃至 }50\text{ 重量}\%$ 、望ましくは、 $0.1\text{ 乃至 }30\text{ 重量}\%$ 用いる。

【0063】この発明によるクマリン誘導体をゲスト化合物として用いる場合、この発明によるクマリン誘導体と組合せる他の発光性化合物、すなわち、ホスト化合物としては、有機EL素子に汎用されるキノリノール金属錯体や、例えば、アントラセン、クリセン、コロネン、トリフェニレン、ナフタセン、ナフタレン、フェナントレン、ピセン、ピレン、フルオレン、ペリレン、ベンゾピレンなどの縮合多環式芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、クォーターフェニル、1,4-ジフェニルブタジエン、ターフェニル、スチルベン、テトラフェニルブタジエン、ビフェニルなどの環集合炭化水素及びそれらの誘導体、カルバゾールなどの複素環化合物及びそれらの誘導体、キナクリドン、ルブレン、さらには、スチリル系のポリメチン色素などが挙げられる。

【0064】好ましいホスト化合物はキノリノール金属錯体であり、この発明でいうキノリノール金属錯体とは、分子内にピリジン残基とヒドロキシ基とを有する、例えば、8-キノリノール類、ベンゾキノリリン-10-オール類などの配位子としてのキノリノール類と、そのピリジン残基における窒素原子から電子対の供与を受けて配位子と配位結合を形成する、中心原子としての、例えば、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期律表における第1族、第2族、第12族又は第13族に属する金属若しくはその酸化物からなる錯体一般を意味する。配位子が8-キノリノール類又はベンゾキノリリン-10-オールのいずれかである場合、それらは置換基を1又は複数有していてもよく、ヒドロキシ基が結

合する 8 位又は 10 位の炭素以外の炭素へ、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、さらには、シアノ基、ニトロ基、スルホ基などの置換基が 1 又は複数結合することを妨げない。キノリノール金属錯体が分子内に 2 以上の配位子を有する場合、それらの配位子は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

【0065】個々のキノリノール金属錯体としては、例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（3, 4-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4-メトキシ-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 5-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（4, 6-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-ブromo-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-シアノ-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-スルホニル-8-キノリノラート）アルミニウム、トリス（5-プロピル-8-キノリノラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウムオキシドなどのアルミニウム錯体、ビス（8-キノリノラート）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（3, 4-ジメチル-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（4, 6-ジメチル-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（5-クロロ-8-キノリノラート）亜鉛、ビス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート）亜鉛などの亜鉛錯体、ビス（8-キノリノラート）ベリリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）ベリリウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラート）ベリリウム、ビス（2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート）ベリリウム、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-

キノリノラート）ベリリウム、ビス（3，4－ジメチル－8－キノリノラート）ベリリウム、ビス（4，6－ジメチル－8－キノリノラート）ベリリウム、ビス（5－クロロ－8－キノリノラート）ベリリウム、ビス（5，7－ジクロロ－8－キノリノラート）ベリリウム、ビス（10－ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート）ベリリウムなどのベリリウム錯体、ビス（8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（2－メチル－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（2，4－ジメチル－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（2－メチル－5－クロロ－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（2－メチル－5－シアノ－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（3，4－ジメチル－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（4，6－ジメチル－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（5－クロロ－8－キノリノラート）マグネシウム、ビス（5，7－ジクロロ－8－キノリノラート）マグネシウムなどのマグネシウム錯体、トリス（8－キノリノラート）インジウムなどのインジウム錯体、トリス（5－クロロ－8－キノリノラート）ガリウムなどのガリウム錯体、ビス（5－クロロ－8－キノリノラート）カルシウムなどのカルシウム錯体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。なお、上記したホスト化合物は単なる例示であって、この発明で用いるホスト化合物は決してこれらに限定されてはならない。

【 0 0 6 6 】 5 は電子注入／輸送層であり、通常、陽極 2 におけると同様の方法により、発光層 4 に密着させて、電子親和力の大きい有機化合物か、あるいは、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体、シラザン誘導体、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電導性オリゴマー又は電導性ポリマーの 1 又は複数を厚さ 1 0 乃至 5 0 0 n m に製膜することによって形成される。複数の電子注入／輸送層用材を用いる場合には、その複数の電子注入／輸送層用材を均一に混合して単層に形成しても、混合することなく、電子注入／輸送層用材ごとに隣接する複数の層に形成してもよい。正孔ブロック層を設けるとときには、電子注入／輸送層 5 の形成に先立って、陽極 2 におけると同様の方法により、発光層 4 に密着させて、例えば、2-ビフェニル-4-イル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-[1, 3, 4]オキサジアゾール、2, 2-ビス[5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル-1, 4-フェニレン]ヘキサフルオロプロパン、1, 3, 5-トリス-(2-ナフタレン-1-イル-[1, 3, 4]オキサジアゾール-5-イル)ベンゼンなどのオキサジアゾール系化合物をはじめとする正孔ブロック用材による薄膜を形成する。正孔ブロック層の厚さは、電子注入／輸送層 5 の厚さや有機 E L 素子の動作特性などを勘案しながら、1 乃至 1 0 0 n m、通常、1 0 乃至 5 0

nmの範囲に設定する。

【0067】6は陰極であり、通常、電子注入／輸送層5に密着させて、電子注入／輸送層5において用いられる化合物より仕事関数の低い（通常、5 eV以下）、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム、銀、銅、アルミニウム、インジウムなどの金属若しくは金属酸化物又は電導性化合物を単独又は組合せて蒸着することによって形成する。陰極6の厚みについては特に制限がなく、電導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、抵抗率が1 kΩ/□以下になるように、厚さ10 nm以上、望ましくは、50乃至500 nmに設定される。なお、陰極6と、有機化合物を含有する電子注入／輸送層5との間に、密着性を高めるために、必要に応じて、例えば、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナフタセン化合物、有機シリコン化合物又は有機燐化合物を含んでなる界面層を設けてもよい。また、電子の陰極6から電子注入／輸送層5への移動を容易ならしめるために、陽極2における同様の方法により、陰極6における電子注入／輸送層5へ接する側に、例えば、弗化リチウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物による厚さ0.1乃至2 nmの薄膜を形成してもよい。

【0068】このように、この発明の有機EL素子は、基板1上に、陽極2、発光層4、陰極6、さらに、必要に応じて、正孔注入／輸送層3、電子注入／輸送層5及び／又は正孔ブロック層を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。各層を形成するに当っては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最少限に抑えるべく、高真空中、詳細には、 $10^{-5}$  Torr以下で一環作業するのが望ましい。また、発光層を形成するに当っては、あらかじめ、ホスト化合物とゲスト化合物とを所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両者の加熱速度を互いに独立して制御することによって、発光層における両者の配合比を調節する。斯くして構築した有機EL素子は、使用環境における劣化を最少限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護層で覆うのが望ましい。

【0069】この発明による有機EL素子の使用方法について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性電圧を間欠的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性電圧（通常、3乃至50 V）を連続的に印加して駆動する。この発明の有機EL素子は、陽極の電位が陰極の電位より高いときにのみ発光する。したがって、この発明の有機EL素子へ印加する電圧は直流であっても交流であってもよく、印加する電圧の波形、周期も適宜のものとなれば

よい。交流を印加すると、この発明の有機EL素子は、原理上、印加する交流の波形及び周期に応じて輝度が増減したり点滅を繰り返す。図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入／輸送層3を経て発光層4へ、また、陰極6から注入された電子が電子注入／輸送層5を経て発光層4へそれぞれ到達する。その結果、発光層4において、正孔と電子の再結合が起こり、それにより生じた励起状態のクマリン誘導体から目的とする発光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。この発明の有機EL素子は、クマリン誘導体や組合せて用いるホスト化合物の構造、配合割合にもよるけれども、通常、緑色乃至赤色域、とりわけ、500乃至650 nm付近に蛍光極大などの発光極大を有する。その発光は、xy色度図上において、通常、xが0.33乃至0.63の範囲に、また、yが0.36乃至0.63の範囲にある。

【0070】この発明の有機EL素子は、耐久性に優れているうえに、発光効率が高く、その結果として、輝度が大きいので、発光体や、情報を視覚的に表示する情報表示機器において多種多様の用途を有する。この発明の有機EL素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量なパネル状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測器、分析機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車を含む車輛、船舶、航空機、宇宙船などに搭載する機器、航空機の管制機器、インテリア、看板、標識などにおける省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。この発明の有機EL素子を、例えば、コンピューター、テレビジョン、ビデオ、ゲーム、時計、電話、カーナビゲーション、オシロスコープ、レーダー、ソナーなどの情報表示機器に用いる場合には、単独で用いるか、あるいは、青色域、緑色域及び／又は赤色域で発光する有機EL素子と組合せつつ、必要に応じて、汎用の単純マトリックス方式やアクティブマトリックス方式を適用して駆動する。

【0071】さらに、この発明のクマリン誘導体は、既述のとおり、可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収することから、重合性化合物を可視光へ露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、光学フィルターにおける色度調整材料、さらには、諸種の衣料を染色するための材料として多種多様の用途を有する。とりわけ、この発明のクマリン誘導体の多くは、その吸収極大波長が、例えば、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザーなどの気体レーザー、CdS系レーザーなどの半導体レーザー、分布帰還型若しくは分布ブラッグ反射型Cd-YAGレーザーなどの固体レーザーをはじめとする汎用のレ

ーザーにおける発振線（波長 400 乃至 550 nm）に近接していることから、斯かるレーザーを露出光源とする光重合性組成物へ光増感剤として配合することによって、ファクシミリ、複写機、プリンターなどの情報記録の分野、フレキソ製版、グラビア製版などの印刷の分野、さらには、フォトリソストなどの印刷回路の分野において極めて有利に用いることができる。

【0072】この発明のクマリン誘導体をレーザー作用物質として用いる場合には、公知の色素レーザー発振装置を構成する場合と同様に精製し、適宜溶剤に溶解し、必要に応じて、溶液の pH を適宜レベルに調整した後、レーザー発振装置における色素セル内に封入する。この発明のクマリン誘導体は、公知の類縁化合物と比較して、可視領域において、極めて広い波長域で増幅利得が得られるばかりか、耐光性が大きく、長時間用いても劣化し難い特徴がある。

【0073】また、この発明のクマリン誘導体を、必要に応じて、紫外領域及び／又は可視領域の光を吸収する他の材料の 1 又は 1 複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車を含む車輛の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピューターなどの情報表示装置用の光学フィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、PET ボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

【0074】以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 【0075】

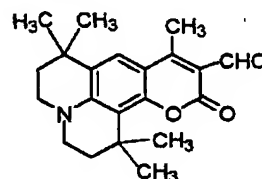
【実施例 1】〈クマリン誘導体〉反応容器に N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml をとり、化学式 28 で表される化合物 3.4 g と化学式 29 で表される化合物 1.8 g を加えた後、4 時間加熱還流した。反応混合物を周囲温度まで冷却し、析出した結晶を濾取し、クロロホル

ムを展開溶剤とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、クロロホルム／メタノール混液により再結晶したところ、化学式 2 で表されるクマリン誘導体の橙色結晶が 1.1 g 得られた。

【0076】

【化 34】

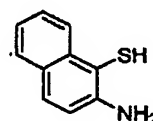
化学式 28:



【0077】

【化 35】

化学式 29:



【0078】結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 450 nm 及び 515 nm に吸収極大及び蛍光極大が観察された。また、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトル（以下、「<sup>1</sup>H-NMR スペクトル」と略記する。）を測定したところ、化学シフト（ $\delta$ , TMS）が 1.35 (6H, s)、1.61 (6H, s)、1.79 (2H, t)、1.84 (2H, t)、2.95 (3H, s)、3.27 (2H, t)、3.35 (2H, t)、7.50 (1H, s)、7.53 (1H, t)、7.60 (1H, t)、7.85 (1H, d)、7.96 (1H, d)、8.09 (1H, d) 及び 8.14 (1H, d) の位置にピークが観察された。

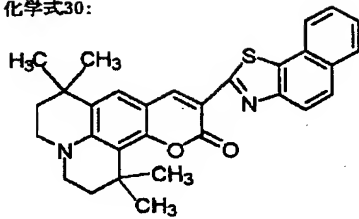
【0079】さらに、市販の DSC 分析装置（商品名『DSC 220U 型』、セイコーインスツルメンツ株式会社製造）を用い、昇温速度 10℃/分で DSC 分析したところ、本例のクマリン誘導体のガラス転移点は 109℃であった。別途、汎用の方法により調製した、化学式 2 におけるクマリン骨格の 4 位が水素原子である化学式 30 で表される類縁化合物につき、同様にして DSC 分析したところ、ガラス転移点は 133℃であった。

【0080】

【化 36】

23

化学式30:



【0081】 紫色域及び緑色域にそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン誘導体は、光吸収剤、発光剤として光化学的重合、太陽電池、染色、有機EL素子、光学フィルター、色素レーザーをはじめとする諸分野において有用である。

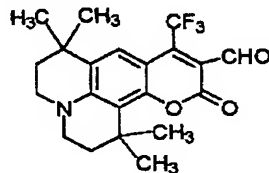
【0082】

【実施例2】 〈クマリン誘導体〉 反応容器にN, N-ジメチルホルムアミド10mlをとり、化学式31で表される化合物3.0gと化学式29で表される化合物1.4gを加えた後、4時間加熱還流した。反応混合物を周囲温度まで冷却し、析出した結晶を濾取し、クロロホルムを展開溶剤とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、クロロホルム/メタノール混液により再結晶したところ、化学式8で表されるクマリン誘導体の赤色結晶が0.8g得られた。

【0083】

【化37】

化学式31:



【0084】 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長462nm及び653nmに吸収極大及び蛍光極大が観察された。また、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト(δ, TMS)が1.32(6H, s)、1.56(6H, s)、1.78(2H, t)、1.84(2H, t)、3.30(2H, t)、3.38(2H, t)、7.49(1H, s)、7.52乃至7.64(2H, m)、7.88(1H, d)、7.97(1H, d)、8.04(1H, d)及び8.11(1H, d)の位置にピークが観察された。さらに、実施例1にけると同様にDSC分析したところ、本例のクマリン誘導体のガラス転移点は100℃であった。

【0085】 紫色域及び赤色域にそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン誘導体は、光吸収剤、発光剤として光化学的重合、太陽電池、染色、光学フィルター、有機EL素子、色素レーザーをはじめとする諸分野において有用である。

24

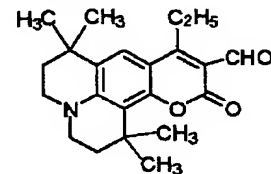
【0086】

【実施例3】 〈クマリン誘導体〉 反応容器にN, N-ジメチルホルムアミド5mlをとり、化学式32で表される化合物2.0gと化学式29で表される化合物1.3gを加えた後、4時間加熱還流した。反応混合物を周囲温度まで冷却し、析出した結晶を濾取し、クロロホルムを展開溶剤とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、クロロホルム/メタノール混液により再結晶したところ、化学式15で表されるクマリン誘導体の橙色結晶が1.0g得られた。

【0087】

【化38】

化学式32:



【0088】 結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長450nm及び509nmに吸収極大及び蛍光極大が観察された。また、常法にしたがってクロロホルム-d溶液における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト(δ, TMS)が1.36(6H, s)、1.45(3H, t)、1.61(6H, s)、1.78乃至1.86(4H, m)、3.27(2H, t)、3.35(2H, t)、3.44(2H, q)、7.52(1H, s)、7.56(1H, t)、7.60(1H, t)、7.85(1H, d)、7.96(1H, d)、8.08(1H, d)及び8.14(1H, d)の位置にピークが観察された。

【0089】 紫色域及び緑色域にそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を有する本例のクマリン誘導体は、光吸収剤、発光剤として光化学的重合、太陽電池、染色、光学フィルター、有機EL素子、色素レーザーをはじめとする諸分野において有用である。

【0090】

【実施例4】 〈クマリン誘導体〉 実施例1乃至実施例3のいずれかの方法により得たクマリン誘導体を水冷式昇華精製装置内へ仕込み、常法にしたがって、減圧しながら加熱することによって昇華精製した。

【0091】 純度の高い本例のクマリン誘導体は、有機EL素子や色素レーザーをはじめとする有機エレクトロニクスの分野において極めて有用である。

【0092】 なお、この発明によるクマリン誘導体は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記以外の化学式1乃至化学式27で表されるものも含めて、実施例1乃至実施例4の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製する



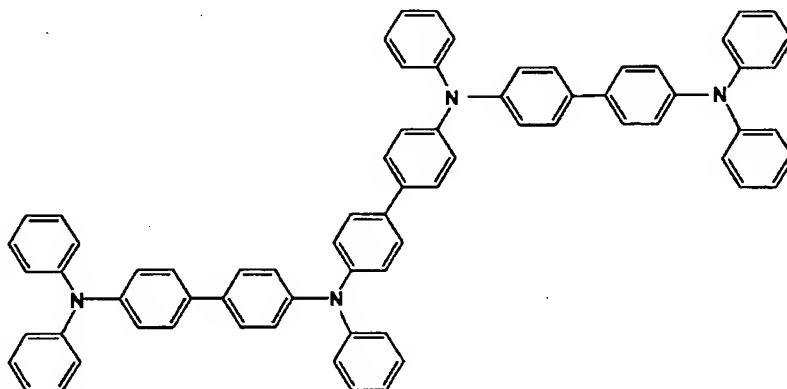
ことができる。

【0093】

【実施例5】〈有機EL素子〉この発明によるクマリン誘導体を用い、図1に示す構造を有する積層型有機EL素子を作製した。

【0094】王水蒸気によりパターン化した陽極2としての厚さ150nmの透明ITO電極を有するガラス製の基板1を洗剤、純水、アセトン及びエタノールを用いて超音波洗浄し、乾燥し、紫外線オゾンにより処理した後、真空蒸着装置に固定し、 $8 \times 10^{-7}$  Torrまで減圧した。次いで、ガラス基板1におけるITO電極を有する面に対して化学式33で表されるトリフェニルアミンの四量体を厚さ60nmまで蒸着して正孔注入／輸送層2を形成した。その後、膜厚センサーでモニターしな

化学式33:



【0096】斯くして得られた有機EL素子につき、常法にしたがって、発光スペクトルを測定するとともに、環境温度85℃において、初期発光輝度2,400cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの輝度の経時変化を調べ、寿命を推定した。別途、化学式2で表されるクマリン誘導体に代えて、化学式30で表される類縁化合物を用いる系を設け、これを上記と同様に処置して対照とした。

【0097】発光スペクトルによると、本例の有機EL素子は波長528nmの緑色域に発光極大を有し、xy色度図における発光の色座標は、xが0.34、yが8.61であった。発光は、環境温度80℃において、初期輝度2,400cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動しても安定して持続し、斯かる条件下での寿命（初期輝度が半減する駆動時間）は約65時間と推定された。これに対して、対照の有機EL素子は、色純度は比較的良好であったものの、上記と同様の条件で定電流駆動したときの寿命は約25時間と、この発明による有機EL素子と比較して有意に短かった。化学式30で表される化合物は、類縁化合物のなかでも特に耐久性が大きく、有機EL素子において、発光層用材としてすでに実用化されているN,N'-ジメチルキナクリドンにせまる耐久性を発揮する物質である。さらに、常法にしたがって、実用輝度である300cd/m<sup>2</sup>における電流効率及び外部量子

効率をそれぞれ測定したところ、本例の有機EL素子の電流効率及び外部量子効率がそれぞれ11.6cd/A及び3.2%であったのに対して、この発明によるクマリン誘導体に代えてN,N'-ジメチルキナクリドンを用いて上記と同様に作製した有機EL素子の電流効率及び外部量子効率は、それぞれ、6.9cd/A及び1.8%であり、本例の有機EL素子と比較して有意に劣っていた。これらの事実は、この発明による有機EL素子が緑色発光素子として有用であること、さらには、この発明のクマリン誘導体を用いることによって、苛酷な使用環境に耐え得る長寿命にして高輝度、高効率の有機EL素子を実現できることを物語っている。

【0095】

【化39】

【0098】

【実施例6】〈有機EL素子〉化学式2で表されるクマリン誘導体に代えて、化学式8で表されるクマリン誘導体を用いた以外は実施例5におけると同様にして橙色発光有機EL素子を作製した。

【0099】本例の有機EL素子は、波長614nmの赤色域に発光極大を有し、xy色度図における発光の色座標は、xが0.52、yが0.45であった。さらに、常法にしたがって、実用輝度である300cd/m<sup>2</sup>における電流効率及び外部量子効率をそれぞれ測定したところ、本例の有機EL素子の電流効率及び外部量子

効率がそれぞれ  $3.4 \text{ cd/A}$  及び  $1.7\%$  であったのに対して、この発明によるクマリン誘導体に代えて、発光層用材としてすでに実用化されている 4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1, 7, 7-тетラメチルユロリジル-9-エニル)-4H-ピランを用いて上記と同様にして作製した有機EL素子の電流効率及び外部量子効率は、それぞれ、 $1.7 \text{ cd/A}$  及び  $1.3\%$  であり、本例の有機EL素子と比較して有意に劣っていた。この事実、この発明による有機EL素子が高輝度、高効率の赤色発光素子として有用であることを物語っている。

【0100】

【実施例7】〈表示パネル〉図2に概略的に示すのは、この発明の有機EL素子を主体とする単純マトリクス方式の表示パネルの一例（水平方向に20電極列、垂直方向に30電極列）であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

【0101】すなわち、先ず、実施例5又は実施例6のいずれかの方法に準じてガラス基板10の一側にITO透明電極による陽極14を形成した後、湿式エッチング法により陽極14をストライプ状に加工する。次いで、実施例5の方法に準じて正孔注入／輸送層16、発光層18を順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極20をストライプ状に形成した後、ガラス板（図示しない）と紫外線硬化樹脂により有機EL素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極20の背面側に放熱板や冷却ファンを取り付けてもよい。

【0102】

【実施例8】〈情報表示機器〉図3に示すのは、実施例7の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器の一例である。図3において、30は出力電圧4.5Vの直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路32、34が接続されている。昇圧回路32は5乃至12Vの範囲の直流電源を供給することができ、その出力端はドライバ回路36に接続されている。もう一方の昇圧回路34は、5Vの定電圧をマイクロコンピュータ38に供給するためのものである。

【0103】マイクロコンピュータ38は、外部と信号をやりとりするI/Oインターフェース38aと、プログラムなどを記録するROM38bと、各種のデータを記録するRAM38cと、各種の演算を実行するCPU38dを含んでなる。マイクロコンピュータ38には、マイクロコンピュータ38に8MHzのクロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38に、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

【0104】48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38に接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネルに印加されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている垂直方向の電極列に昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライバ回路36におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている垂直方向の電極列に昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。

【0105】本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における対応する電極列間に所定の電圧が印加され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列に接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているので、この記録されているデータに基づいてトランジスタを駆動するのが好適である。

【0106】表示する情報は、表示の速度と周期に合わせて外部から供給するか、あるいは、例えば、文字情報などのように、一定のパターンを有する情報については、ROM38bにそのパターンをあらかじめ記憶させておき、これをデータとしてもよい。また、通常のNTSC方式によるテレビジョン放送を表示する場合には、先ず、受信した信号を放送規格に基づく水平周波数、垂直周波数にしたがって水平同期信号と垂直同期信号とに分離するとともに、映像信号を表示パネル48の画素数に対応したデジタル信号に変換する。マイクロコンピュータ38にこれらの信号を適宜同期させて供給することにより、テレビジョン放送を表示パネル48に表示することができる。



【0107】

【発明の効果】叙上のとおり、この発明のクマリン誘導体は、可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収するという性質と、可視領域に発光極大を有し、励起すると、可視光を発光するという性質を兼備することから、光吸収剤、発光剤として、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、光化学的重合、太陽電池、染色、光学フィルター、有機EL素子、色素レーザーを含む諸分野において有用である。

【0108】特に、可視領域に発光極大を有し、かつ、ガラス転移点が100乃至110℃の範囲にあるこの発明のクマリン誘導体は、有機EL素子において、比較的長波長の可視領域、とりわけ、緑色域乃至赤色域の可視光を発光し、しかも、その発光が長時間、安定に持続する。この発明による有機EL素子は、発光効率が高く、その結果として、輝度が大きいので、パネル状などの適宜形状に構成することによって、可視光を発光する光源として照明一般における発光体や、例えば、画像情報や文字情報などの情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

【0109】斯かるクマリン誘導体は、クマリン骨格における3位及び4位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなり、かつ、その3位及び4位以外の部位にユロリジン骨格を有するクマリン化合物と、隣接する炭素原子にチオール基及び第一級アミノ基が結合して

なる炭化水素とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を得ることができる。

【0110】斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による有機EL素子の概略図である。

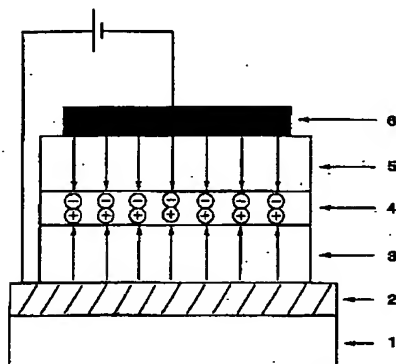
【図2】この発明による表示パネルの概略図である。

【図3】この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

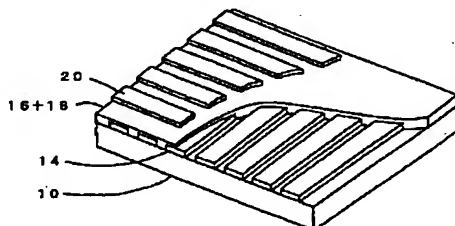
【符号の説明】

1、10	基板
2、14	陽極
3、16	正孔注入／輸送層
4、18	発光層
5	電子注入／輸送層
6、20	陽極
30	直流電源
32、34	昇圧回路
36、46	ドライバ回路
38	マイクロコンピュータ
40	クロック発生回路
42、44	発振回路
48	表示パネル

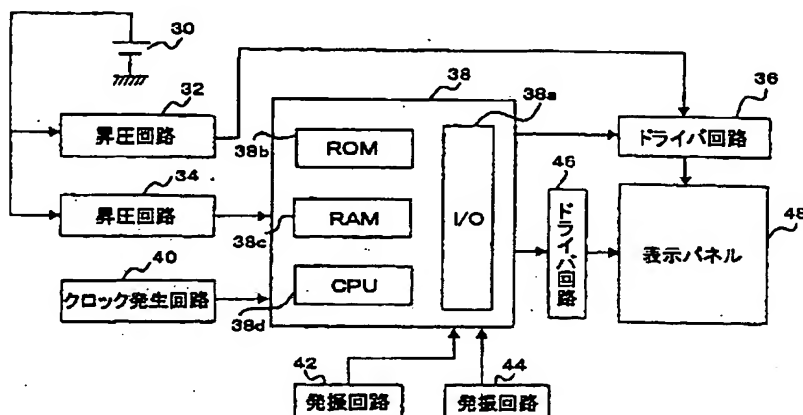
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B D
(72) 発明者 石田 奈津子 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内		(72) 発明者 大脇 健史 愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内	
(72) 発明者 佐々木 千花 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内		(72) 発明者 多賀 康訓 愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内	
(72) 発明者 菅 貞治 岡山県岡山市下石井 1 丁目 2 番 3 号 株式会社林原生物化学研究所内		F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 BA06 BB01 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00	
(72) 発明者 藤川 久喜 愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内		4C050 AA02 BB07 CC07 DD08 EE02 FF02 FF04 FF05 GG03 HH03 HH04 5C094 AA08 AA10 AA31 BA12 BA27 CA19 CA24 DA13 EA04 EA05 EB02 FB01	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**